

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 624 617 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94106935.3**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08J 3/03, C08F 2/10**

(22) Anmeldetag: **04.05.94**

(30) Priorität: **14.05.93 DE 4316200**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.11.94 Patentblatt 94/46**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**  
**Kirschenallee**  
**D-64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder: **Messner, Bernfried, Dr.**  
**3057-D Pisgah Place**  
**Greensboro, North Carolina 27406 (US)**  
Erfinder: **Carl, Joachim, Dr.**  
**Falltorstrasse 8**  
**D-64291 Darmstadt (DE)**  
Erfinder: **Schmitt, Günter, Dr.**  
**Nach dem Wieschen 3**  
**D-64291 Darmstadt (DE)**  
Erfinder: **Braum, Manfred**  
**Friedensstrasse 17**  
**D-55124 Mainz (DE)**  
Erfinder: **Quls, Peter, Dr.**  
**Pfannmüllerweg 26**  
**D-64289 Darmstadt (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wässriger Basis enthaltend ein Polymerisat A) aufgebaut aus wasserlöslichen Monomeren, hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5$  Dalton aufweist und enthaltend mindestens ein polymeres Dispergiermittel D), wobei in einer ersten Stufe das Polymerisat A) in wässriger Dispersion in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiermittels D) hergestellt wird und danach in einer zweiten Stufe mindestens ein polymeres Dispergiermittel D) ebenfalls in wässriger Lösung zugefügt wird.

**EP 0 624 617 A1**

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen enthaltend mindestens ein polymeres Dispergiermittel D) und ein Polymerisat A) bestehend aus a1) mindestens einem wasserlöslichen Monomeren, a2) mindestens einem hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls a3) mindestens einem amphiphilen Monomeren.

## Stand der Technik

Wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, als Entwässerungsmittel nach Abtrennung der wäßrigen Phase, als Retentionsmittel bei der Papierherstellung, als Bodenverbesserungsmittel oder als Dispergiermittel eingesetzt.

EP 170 394 beschreibt eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, bestehend aus Partikeln, aufgebaut aus einem hochmolekularen Polymergel, das Teilchengrößen von über 20 µm aufweist, in wäßriger Lösung. Die kontinuierliche Phase ist hierbei eine wäßrige Lösung, enthaltend ein Äquilibrierungsmittel, das den Wassergehalt der Gelpartikel mit dem Wasseranteil in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht hält und das somit eine Agglomeration der Gelpartikel verhindert. Als bevorzugte Äquilibrierungsmittel werden das Natriumsalz der Polyacrylsäure bzw. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet.

In EP 183 466 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Polymerdispersion beschrieben, gekennzeichnet durch Polymerisieren eines wasserlöslichen Monomeren unter Rühren in einer wäßrigen Lösung von wenigstens einem Salz in Gegenwart eines Dispergiermittels. Hierbei finden Polyole, Polyalkylenether, Alkalisalze der Polyacrylsäure und Alkalisalze der Poly-2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure als Dispergiermittel bzw. Salze, die in wäßriger Lösung das Polymerisat nicht solvatisieren, Verwendung.

DE-PS 29 24 663 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus einer wasserlöslichen Polymermasse mit guter Stabilität und Fließfähigkeit, wobei das wasserlösliche Polymerisat wenigstens ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomeres enthält und wobei als Dispergiermittel Polyalkylenether, Polyethylenimin und andere, gegebenenfalls in Gegenwart von anorganischen Salzen, anwesend sein können. Die so hergestellte wäßrige Dispersion kann, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser, als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel und für weitere Anwendungen eingesetzt werden.

In JP Kokkai 59 108 074 werden Verdickungsmittel beschrieben, bestehend aus Polymerisaten in wäßriger Lösung, die als monomere Bestandteile (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, (Meth)acrylamide sowie Methyl- oder Ethylacrylat enthalten, mit Polyethylenglykol als Dispergiermittel.

Die deutsche Patentanmeldung P 42 16 167.3 beschreibt wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate gebildet durch Polymerisation eines Gemisches bestehend aus wasserlöslichen, hydrophoben und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels.

## Aufgabe und Lösung

Die in EP 170 394 beschriebenen, Gelpartikel enthaltenden, wäßrigen Lösungen haben zum Nachteil, daß sie nach längeren Standzeiten stark erhöhte Viskositäten aufweisen, die nur durch die Anwendung von Schergefällen, wie beispielsweise Rühren, reduziert werden können. Die Flüssigkeitseigenschaften hängen hierbei von einem komplexen Gleichgewicht zwischen Polymerisat, Äquilibrierungsmittel, Wassergehalt und Teilchengröße der Gelpartikel ab.

In EP 183 466 werden wasserlösliche Polymerisate als Dispersionen in wäßrigen Salzlösungen unter Zuhilfenahme eines Dispergiermittels beansprucht. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist der hohe Salzgehalt der wäßrigen Phase (bis zu 30 Gew.-%) im Vergleich zu einem relativ geringen Polymerisat (= Wirkstoff-)gehalt (bis zu 20 Gew.-%), der bei bestimmten Anwendungen solcher Dispersionen zu Abwasserproblemen führt.

Nachteilig für die Verwendung von wäßrigen Dispersionen gemäß DE-PS 29 24 663 wirken sich die hohen Anteile an Dispergiermittel bezogen auf das wasserlösliche Polymerisat aus. Verwendet man o.g. Dispersionen beispielsweise als Flockungsmittel für elektrisch geladene Teilchen, so wird der Wirkstoff an hochmolekularen ionischen Polymeren durch das im Vergleich hierzu niedermolekulare Dispergiermittel reduziert.

Die nach JP Kokkai 59 108 075 hergestellten Polymerisate mit Verdickungswirkung besitzen mittlere Molekulargewichte  $M_w$  zwischen etwa  $10^5$  und  $5 \times 10^5$  Dalton (Gewichtsmittel), die für die Verwendung als Flockungsmittel deutlich zu niedrig sind.

Die aus dem o.a. Stand der Technik resultierende Aufgabe, wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität, einen hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff, ein

hohes Polymerisat-Molekulargewicht und eine Salz-freie Wasserphase aufweisen, wird von den erfindungs-gemäßen Polymerisaten in wäßriger Dispersion nach P 42 16 167.3 gelöst.

Dennoch bestand weiterhin die Aufgabe, im Parameterfeld Viskosität der wäßrigen Dispersion, hoher Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff und hohes Polymerisat-Molekulargewicht nach besseren Lösungen zu suchen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch das im folgenden beschriebene zweistufige Polymerisationsverfahren die in P 42 16 167.3 realisierten niedrigen Viskositäten bzw. hohen Gehalte an Polymerisat-Wirkstoff mit hohem Molekulargewicht noch weiter reduziert (Viskosität) bzw. erhöht (Wirkstoff-gehalt und Molekulargewicht) werden können. Hierbei wird in der ersten Stufe das Polymerisat A) durch Polymerisation verschiedener Monomerbestandteile a1), a2) und gegebenenfalls a3) in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels hergestellt, wobei

a1) für 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren

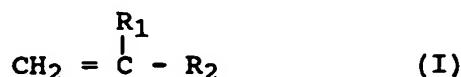
a2) für 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und

a3) für 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines amphiphilen Monomeren stehen,

und die wasserlöslichen Polymerisate ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens  $10^5$  Dalton aufweisen.

In der zweiten Stufe wird eine wäßrige Dispersion mindestens eines polymeren Dispergiermittels D) zugegeben. Als polymere Dispergiermittel D) werden bevorzugt mit dem dispergierten Polymerisat A) unverträgliche Polyelektrolyte mit mittleren Molekulargewichten (Gewichtsmittel)  $M_w < 5 \times 10^5$  Dalton oder Polyalkylenether eingesetzt.

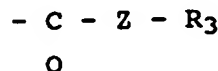
In bevorzugten Ausführungen der Erfindung weist mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe auf, ist das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I:



wobei

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl

R<sub>2</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für

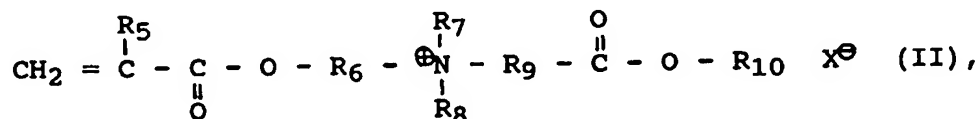


mit R<sub>3</sub> für Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR<sub>3</sub>

stehen kann.

Unter Aryl sei insbesondere ggfls. mit C1 bis C4-Alkylresten substituiertes Phenyl oder Naphthyl verstan-den.

Das amphiphile Monomere a3) ist bevorzugt eine Verbindung der Formel II:



wobei

R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl

R<sub>6</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

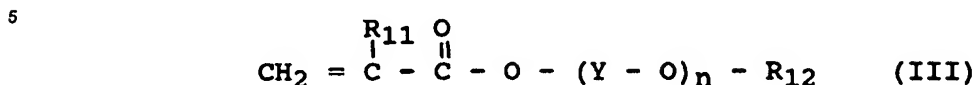
R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R<sub>9</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

R<sub>10</sub> für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

sowie X für Halogen, Pseudohalogen, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, Acetat

stehen können; hierbei steht Pseudohalogen für -CN-, -OCN- und -SCN-Gruppen, oder eine Verbindung der Formel III:



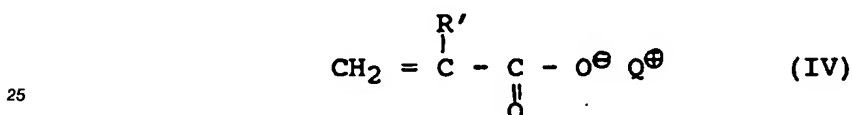
10 wobei

- R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl  
 R<sub>12</sub> für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,  
 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und  
 n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

15 stehen können.

Durchführung der Erfindung

Als Monomere a1) können beispielsweise Salze der Acryl-, und/oder der Methacrylsäure der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden:



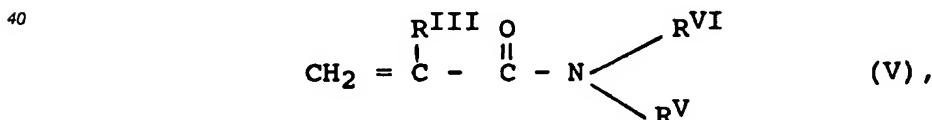
wobei

- R' für Wasserstoff oder Methyl und  
 30 Q<sup>⊕</sup> für Alkalimetallionen, wie beispielsweise Na<sup>⊕</sup> oder K<sup>⊕</sup>, Ammoniumionen, wie beispielsweise NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>,  
 \*NR''<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, \*NR''<sub>3</sub>H oder \*NR''<sub>4</sub> mit R'' = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder weitere  
 einwertige, positive geladene Ionen

stehen können.

Zu Monomeren a1) der Formel IV gehören beispielsweise Natrium(meth)acrylat, Kalium(meth)acrylat  
 35 oder Ammonium(meth)acrylat.

Desweiteren können beispielsweise die Acryl- und/oder die Methacrylsäure selbst als Monomerkomponente a1), sowie Methacrylamide der Formel V verwendet werden:



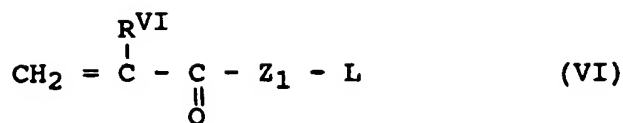
45

wobei

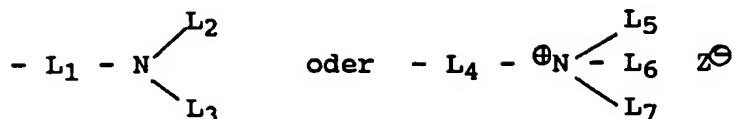
- R<sup>III</sup> für Wasserstoff oder Methyl, sowie  
 R<sup>V</sup> und R<sup>VI</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen  
 stehen können.

50 Als Monomere a1) der Formel V seien beispielhaft genannt: (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid sowie N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid. Zur Herstellung der (Meth)acrylamide vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 276, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1981.  
 Weiterhin können als Monomerkomponente a1) Monomere der Formel VI eingesetzt werden:

55



wobei  
 $\text{R}^{\text{VI}}$  für Wasserstoff oder Methyl  
 $\text{L}$  für die Gruppen



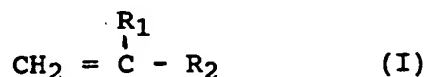
stehen und  
 $\text{Z}_1$  für O, NH oder  $\text{NR}_4$

wobei

$\text{L}_1$  und  $\text{L}_4$  für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $\text{L}_2$ ,  $\text{L}_3$ ,  $\text{L}_5$ ,  $\text{L}_6$  und  $\text{L}_7$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie  $\text{Z}$  für Halogen, Acetat,  $\text{SO}_4\text{CH}_3$  stehen können.

Beispielhaft für Monomere a1) der Formel VI seien genannt: 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)butyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid oder 2-Hydroxy-3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid bzw. die (Meth)acrylamide oder o.g. Verbindungen, wie beispielsweise 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid. Als Monomerkomponente a1) können weiterhin ethylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung von wasserlöslichen Polymeren befähigt sind, eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Styrolsulfonsäure, N-Vinylimidazol oder Diallyldimethylammoniumchlorid. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a1) angeführter wasserlöslicher Monomeren möglich. Zur Darstellung der (Meth)acrylammonium-Salze vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1987.

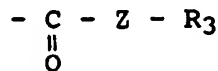
Hydrophobe Monomere a2) können beispielsweise Monomere der Formel I sein:



wobei

$\text{R}_1$  für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}_2$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für



mit  $\text{R}_3$  für Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und  $\text{Z}$  für O oder  $\text{NR}_3$

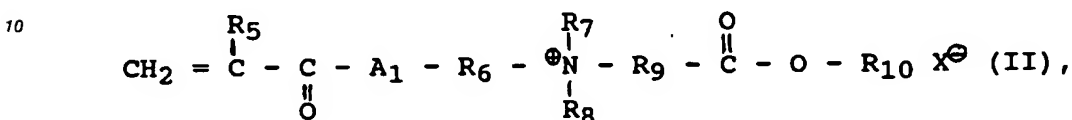
stehen können.

Beispielhaft seien hierfür genannt: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Vinyltoluol, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclooctan, Isobuten, 2-Methylbuten-1, Hexen-1, 2-Methylhexen-1, 2-Propylhexen-1, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat,

Cyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclooctyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acryl, 4-Methylphenyl(meth)acrylat, 4-Methoxyphenyl(meth)acrylat.

Desweiteren können als hydrophobe Monomere a2) eingesetzt werden: Ethylen, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylchlorid oder weitere überwiegend (ar)aliphatische Verbindungen mit polymerisierbaren Doppelbindungen. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a2) angeführter hydrophober Monomeren möglich.

Amphiphile Monomere a3) können beispielsweise monomere Verbindungen der Formeln II oder III sein:



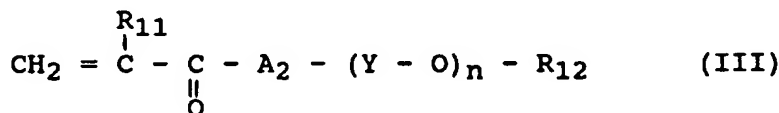
15

wobei

- A<sub>1</sub> für O, NH, NR<sub>4</sub> mit R<sub>4</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl,  
 R<sub>6</sub> für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 20 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>9</sub> für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 R<sub>10</sub> für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und  
 X für Halogen, Pseudohalogen, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> oder Acetat

stehen können bzw.

25



30

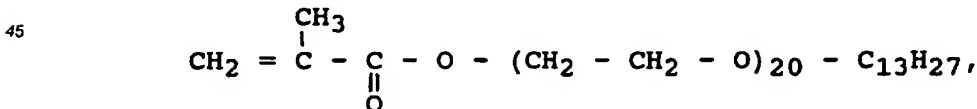
wobei

- A<sub>2</sub> für O, NH, NR<sub>13</sub> mit R<sub>13</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
 R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl,  
 35 R<sub>12</sub> für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,  
 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 sowie n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

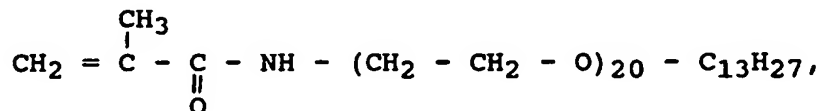
stehen können.

Zur Herstellung der amphiphilen Monomeren der Formel II vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, 3rd. Ed., Seiten 330 bis 354 (1978) und Vol. 15, Seiten 346 bis 376 (1981), Wiley Interscience.

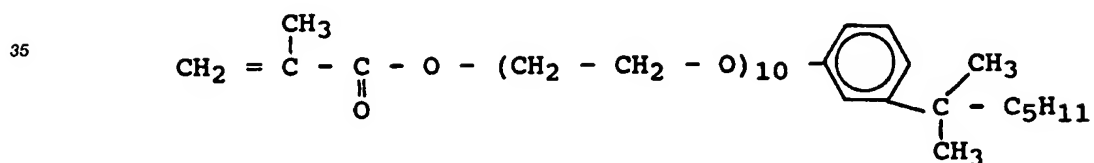
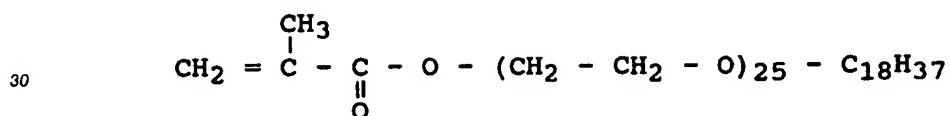
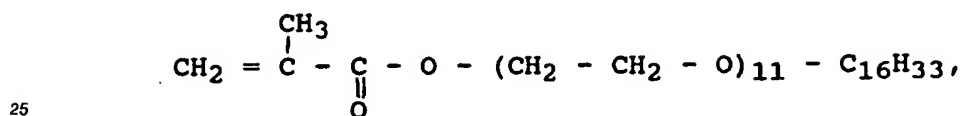
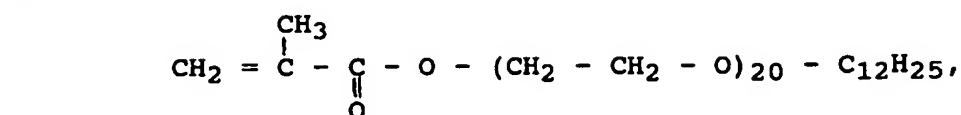
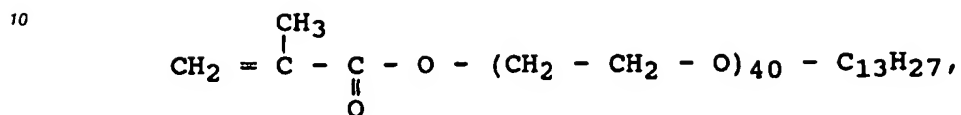
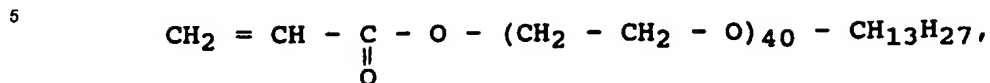
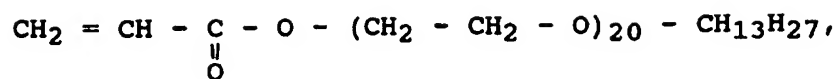
Beispielhaft seien hierfür genannt:



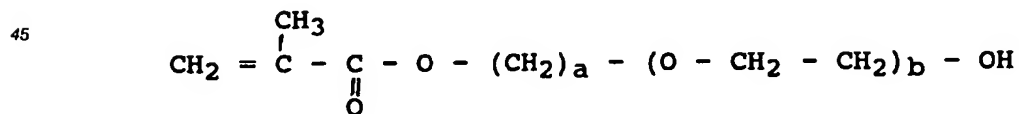
50



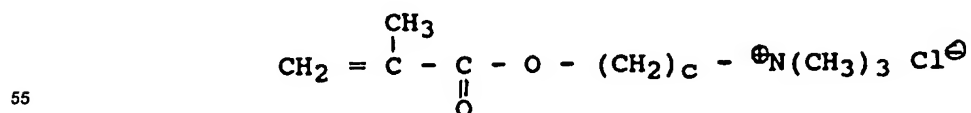
55



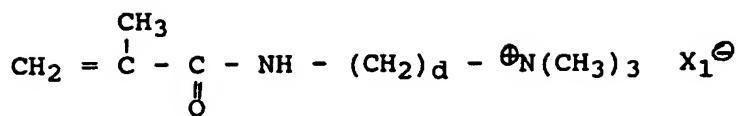
Desweiteren können als amphiphile Monomere a3) beispielsweise eingesetzt werden:



mit a = 6 bis 15 und b = 1 bis 50



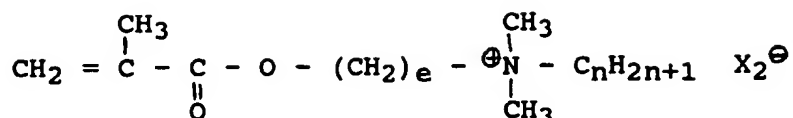
mit c = 6 bis 18



mit

 $\text{X}_1^- = \text{Cl}^- \text{ oder } \text{SO}_4\text{CH}_3^-$  und $d = 6 \text{ bis } 18$ 

oder



mit

 $e = 2 \text{ bis } 6 \text{ und } n = 6 \text{ bis } 18$  $\text{X}_2^- = \text{Cl}^- \text{ oder } \text{SO}_4\text{CH}_3^-$ 

Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a3) angeführter amphiphiler Monomeren möglich.

Das polymere Dispergiemittel D)

Das polymere Dispergiemittel unterscheidet sich signifikant in der chemischen Zusammensetzung und im mittleren Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von dem wasserlöslichen Polymerisat, bestehend aus dem Monomergemisch A), wobei das polymere Dispergiemittel D) mit dem wasserlöslichen Polymerisat unverträglich ist. Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der polymeren Dispergiemittel liegen im Bereich zwischen  $10^3$  bis  $5 \times 10^5$  Dalton, vorzugsweise zwischen  $10^4$  bis  $4 \times 10^5$  Dalton (zur Bestimmung von  $M_w$  vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987).

Die polymeren Dispergiemittel D) enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imino-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispielfür die Polymerisate D) seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen o.g. Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid-Verbindungen. Bevorzugt werden als polymere Dispergiemittel D) Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylen-1,4-ether eingesetzt. Zur Herstellung von Polyalkylenethern vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, Seiten 616 bis 670, 1982, Wiley Interscience.

Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiemittel D) Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate, enthaltend Monomerbausteine wie z.B. Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Ganz besonders bevorzugt wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DADMAC) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  zwischen  $5 \times 10^4$  und  $4 \times 10^5$  Dalton als polymeres Dispergiemittel eingesetzt. Zur Herstellung von Polyelektrolyten vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, Seiten 495 bis 530, 1982, Wiley Interscience.

Desweiteren können niedermolekulare Emulgatoren mit einem Molekulargewicht  $< 10^3$  Dalton in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerdispersion eingesetzt werden.



## Das zweistufige Herstellungsverfahren

## 1. Stufe

- 5 Herstellung und Eigenschaften des wasserlöslichen Polymerisats A) aus dem Monomergemisch a1), a2) und gegebenenfalls a3) in wässriger Lösung.

Die Menge des Monomergemisches a1), a2) und ggfs. a3) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 5 und 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-Teilen. Werden die Monomeren a1) und ggfs. a3) als wässrige Lösung eingesetzt, so wird der Wasseranteil dem Reaktionsmedium zugeschlagen. Die Menge des polymeren Dispergiemittels D) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 1 und 50 Gew.-Teilen, bevorzugt zwischen 2 und 40 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-Teilen. Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren (= Polymerisationsstarter) oder hochenergetische Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid, bevorzugt in Dimethylformamid gelöst, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfit eingesetzt. Der Anteil an Initiator, bezogen auf das Monomergemisch a1), a2) und ggfs. a3), liegt gewöhnlich zwischen 10<sup>-5</sup> und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10<sup>-4</sup> und 1 Gew.-%, wobei der Initiator zu Beginn der Polymerisation vollständig oder teilweise mit nachfolgender Dosierung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden kann. Ebenso kann das Monomergemisch a1), a2) und ggfs. a3) vollständig am Anfang der Polymerisation oder teilweise als Zulauf über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt zwischen 0 und 100 Grad C, bevorzugt zwischen 40 und 55 Grad C. Vorzugsweise wird unter Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre polymerisiert. Der Endumsatz der Polymerisation liegt über 97 Gew.-% des Monomergemisches a1), a2) und ggfs. a3), wofür im allgemeinen zwischen 1 und 8 Stunden Polymerisationsdauer erforderlich sind.

## 2. Stufe

- 30 Zugabe des polymeren Dispergiemittels D) zu der in der ersten Stufe hergestellten wässrigen Dispersion des Polymerisats A)

Für den Mischvorgang können sowohl statische als auch dynamische Mischer verwendet werden. Während erstere durch Erzeugung von Turbulenz wirken, die in den Flüssigkeitsgemischen beim Durchströmen der Mischer entsteht, wird die Turbulenz bei den dynamischen Mixern aktiv erzeugt (vgl. hierzu beispielsweise Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seite 2805, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1991). Bevorzugt werden Rührer eingesetzt, wie beispielsweise Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, Anker-, Schraubenspindel- oder Wendel-Rührer, wobei besonders bevorzugt Rührer verwendet werden, die beim Rührvorgang ein geringes Schergefälle erzeugen (vgl. hierzu z.B. Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seiten 3939 bis 2940, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1992). Beim Mischvorgang wird vorzugsweise die in der ersten Stufe hergestellte wässrige Dispersion des Polymerisats A) vorgelegt und danach das polymere Dispergiemittel D) unter Rühren schrittweise zugefügt. Dabei wird die Viskosität des Gemischs ständig kontrolliert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die wässrige Dispersion des Polymerisats auf 30 bis 90 Grad C, vorzugsweise auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität während des Mischvorgangs möglichst niedrig zu halten. Anschließend wird die Viskosität der Polymerdispersion und einer durch Verdünnen mit Wasser hergestellten 1 %-igen Lösung [bezogen auf das Polymerisat A)] bestimmt.

- 50 Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen zeichnen sich gemessen an der Polymerkonzentration und dem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats, bestehend aus Monomerbausteinen gemäß Gemisch A), durch eine überraschend niedrige Viskosität aus im Vergleich zu Polymerdispersionen bestehend aus einem Polymerisat ohne hydrophobe Monomerbausteine a2). Durch Einbau von amphiphilen Monomerbausteinen a3) kann die Viskosität der wässrigen Polymerdispersion weiter verringert werden. Dies verbessert die Handhabbarkeit von wässrigen Polymerdispersionen mit hohem Polymerisatanteil (und damit hohem Wirkstoffanteil) außerordentlich. Durch den Zusatz des polymeren Dispergiemittels D) in wässriger

Lösung (2. Stufe) wird die Viskosität nochmals deutlich erniedrigt, wodurch noch höhere Anteile an Polymerisat A) in den erfindungsgemäßen Dispersionen und damit noch höhere Wirkstoffgehalte möglich werden. Bei Verdünnen der wäßrigen Polymerdispersion mit Wasser steigt die aktuelle Viskosität auf ein sehr hohes Maximum, wobei das System klar wird. Hierbei wird die verdickende Wirkung des dispergierten Polymerisats deutlich. Dabei sind die Viskositäten der wäßrigen Polymerisatlösungen bei 1 % Polymerisatgehalt auf einem hohen Niveau, wobei das bevorzugt eingesetzte Dispergiermittel D) Poly-DADMAC gleichzeitig als Wirkstoff, d.h. als Störstofffänger für Kreislaufwasser und zur Unterstützung der Flockenbildung beispielsweise bei der Klärschlammkoagulation, fungiert. Ein weiters vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersionen ist die hohe Scher- und Standstabilität. So bleibt die hohe Viskosität einer wäßrigen Lösung mit 1 % Polymerisatgehalt auch nach längerem Rühren weitgehend konstant.

Die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln gewährleistet eine sichere Handhabung (keine Entflammbarkeit) und eine ökologisch unbedenkliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen als Verdickungsmittel, Flockungshilfsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung und/oder als Bodenverbesserungsmittel. In isolierter oder wasserarmer Form kann das erfindungsgemäße Polymerisat als Entwässerungsmittel beispielsweise im Hygienebereich verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die physikalischen Daten wurden anhand folgender Normen bestimmt:

20 Dynamische Viskosität  $\eta$  [mPa·s] nach DIN 53018/53019.

Molekulargewicht  $M_w$ : per Gelpermeationschromatographie (Standard: Poly(2-Trimethylammoniumethylacrylatchlorid))

Stammbergewert STB II(S): Bestimmung des zeitlichen Verlaufs des Trübungswerts bei Flockungsmittel-haltigen Lösungen nach dem Flockungsvorgang gemäß firmeninterner Vorschrift

## BEISPIELE

### Vergleichsbeispiel

30 Herstellung der wäßrigen Dispersion des Polymerisats A) ohne Zusatz der wäßrigen Dispersion des Dispergiermittels D) in zweiter Stufe

685 g einer 35 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung ( $M_w = 3,18 \times 10^5$  Dalton), 180 g Acrylamid, 250 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylatchlorid-Lösung, 20 g Butylacrylat und 865 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit  $N_2$  entgast und unter Rühren auf 50 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,04 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) hinzugefügt. Nach 3 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 75 Grad C erhöht und weitere 0,4 g AIP werden hinzugefügt. Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet.

40 Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt  $\eta_1 = 60.000$  mPa s. Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung (bezogen auf das Polymerisat A)) beträgt  $\eta_2 = 2.100$  mPa s. Der STB II beträgt 7,4 s (entsprechend der Zeit für das Absinken eines Flockenbetts über eine bestimmte Wegstrecke).

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats beträgt  $M_w > 10^6$  Dalton.

### Beispiel 1

1.000 g der im Vergleichsbeispiel beschriebenen wäßrigen Dispersion des Polymerisats A) werden im Trockenschrank auf 50 Grad C erwärmt. Danach werden mittels eines Propellerrührers (mit 200 Umdrehungen/min) innerhalb von 5 min 111,1 g einer 40 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung I ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $3,18 \times 10^5$  Dalton) zugemischt.

Es resultieren folgende Werte:

$\eta_1 = 31.600$  mPa·s

$\eta_2 = 1.920$  mPa·s

55 STB II = 8,2 s

Dieser Lösung werden unter den selben Bedingungen innerhalb von 5 min weitere 222,2 g der 40 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung I ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $3,18 \times 10^5$  Dalton) zugemischt.

Es resultieren folgende Werte:

$$\eta_1 = 15\,300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 1\,320 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\text{STB II} = 7,5 \text{ s}$$

5

#### Beispiel 2

1 000 g der im Vergleichsbeispiel beschriebenen wäßrigen Dispersion des Polymerisats A) werden im Trockenschrank auf 50 Grad C erwärmt. Danach werden mittels eines Propellerrührers (mit 200 Umdrehungen/min) innerhalb von 5 min 111,1 g einer 35 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung II ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $1,05 \times 10^5$  Dalton) zugemischt.

Es resultieren folgende Werte:

$$\eta_1 = 28\,700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 1\,850 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\text{STB II} = 7,2 \text{ s}$$

15

Dieser Lösung werden unter den selben Bedingungen innerhalb von 5 min weitere 222,2 g der 25 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung II ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $1,05 \times 10^5$  Dalton) zugemischt.

Es resultieren folgende Werte:

$$\eta_1 = 7\,800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 1\,280 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\text{STB II} = 8,4 \text{ s}$$

20

#### Beispiel 3

25 Herstellung der wäßrigen Dispersion des Polymerisats A):

391,4 g einer 35 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung ( $M_w = 3,18 \times 10^5$  Dalton), 90 g Acrylamid, 125 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung, 10 g Butylacrylat und 385,6 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit  $N_2$  entgast und unter Rühren auf 53 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,02 g AIP in 0,18 g Wasser hinzugefügt. Nach 3 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,2 g AIP in 1,8 g Wasser hinzugefügt. Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet.

Es resultieren folgende Werte:

$$\eta_1 = 261\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 2\,590 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 2\,400 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (nach 10 min Rühren in abgekühltem Zustand)}$$

$$\text{STB II} = 10,2 \text{ s}$$

$$\text{STB II} = 10,4 \text{ s} \text{ (nach 10 min Rühren in abgekühltem Zustand)}$$

35

#### Beispiel 4

1 000 g der in Beispiel 3 beschriebenen wäßrigen Dispersion des Polymerisats A) werden im Trockenschrank auf 50 Grad C erwärmt. Danach werden mittels eines Propellerrührers (200 upm) innerhalb von 5 min 166,6 g einer 40 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung I ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $3,18 \times 10^5$  Dalton) zugemischt.

Es resultieren folgende Werte:

$$\eta_1 = 51\,900 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_1 = 50\,800 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (nach 10 min Rühren im kalten Zustand)}$$

$$\eta_2 = 1\,800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 1\,770 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (nach 10 min Rühren in kaltem Zustand)}$$

$$\text{STB II} = 11,1 \text{ s}$$

$$\text{STB II} = 11,5 \text{ s} \text{ (nach 10 min Rühren in kaltem Zustand)}$$

50

55

## Beispiel 5

Vergleichsbeispiel: Zugabe der wäßrigen Dispergiertmittel-Lösung D) vor der Polymerisation des Polymerisats A)

5

Zu 1 000 g der Monomerlösung gemäß Beispiel 3 werden 166,6 g einer 40 %igen, wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung I ( $M_w$  des Poly-DADMAC:  $3,18 \times 10^5$  Dalton) zugemischt und danach gemäß Beispiel 3 polymerisiert.

Es resultieren folgende Werte:

10

$$\eta_1 = 227\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_1 = 220\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (nach 10 min Rühren in kaltem Zustand)}$$

$$\eta_2 = 1\,440 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\eta_2 = 1\,390 \text{ mPa}\cdot\text{s} \text{ (nach 10 min Rühren in kaltem Zustand)}$$

$$\text{STB II} = 12,4 \text{ s}$$

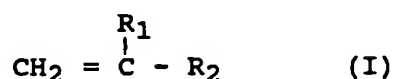
15

$$\text{STB II} = 14,5 \text{ s} \text{ (nach 10 min Rühren in kaltem Zustand)}$$

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wäßriger Basis enthaltend ein Polymerisat A) aufgebaut aus den monomeren Bestandteilen
  - a1) 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
  - a2) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren, und gegebenenfalls
  - a3) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren,
 wobei sich die Monomerkomponenten a1), a2) und a3) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen und die Polymerisate A) ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von mindestens  $5 \times 10^5$  Dalton aufweisen,
   
dadurch gekennzeichnet,
   
daß in einer ersten Stufe das Polymerisat A) in wäßriger Dispersion in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiertmittels D) hergestellt wird und danach in einer zweiten Stufe mindestens ein polymeres Dispergiertmittel D) ebenfalls in wäßriger Lösung zugefügt wird.
2. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wäßriger Basis gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiertmittel D) ein Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von weniger als  $5 \times 10^5$  Dalton ist.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe aufweist.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I ist:

45



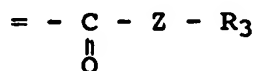
wobei

50

$\text{R}_1 =$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}_2 =$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder

55

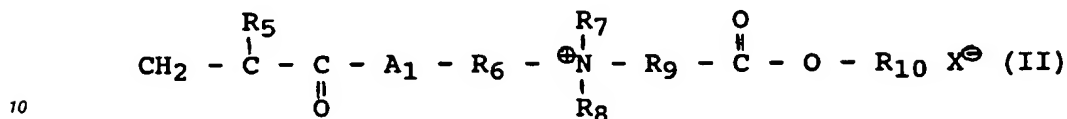


mit  $\text{R}_3 =$  Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und  $\text{Z} = \text{O}, \text{NH}$  oder  $\text{NR}_3$

sind.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere a3) eine Verbindung der Formel II ist:

5



wobei

- 15
- $\text{A}_1 =$  O, NH,  $\text{NR}_4$  = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
 $\text{R}_5 =$  Wasserstoff oder Methyl  
 $\text{R}_6 =$  Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8 =$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 $\text{R}_9 =$  Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 $\text{R}_{10} =$  Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und  

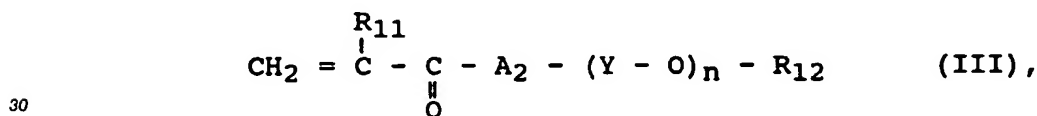
20

$\text{X} =$  Halogen, Pseudohalogen, Acetat oder  $\text{SO}_4\text{CH}_3$

sind.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere eine Verbindung der Formel III ist:

25



wobei

- 35
- $\text{A}_2 =$  O, NH,  $\text{NR}_{13}$  mit  $\text{R}_{13} =$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
 $\text{R}_{11} =$  Wasserstoff oder Methyl  
 $\text{R}_{12} =$  Alkylrest, Arylrest und/oder Aralkylrest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen  
 $\text{Y} =$  Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und  
 $n =$  eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

sind.

40

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel D) ein Polyalkylenether ist, wobei die Alkylengruppe 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.
8. Verwendung der mittels der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten Polymerdispersionen als Flockungsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Entwässerungsmittel und/oder als Bodenverbesserungsmittel.
- 45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 6935

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-5 045 587 (TANAKA K.) * Ansprüche 1,4,6 * * Beispiel 4 * ---	1	C08J3/03 C08F2/10 B01F17/00
A	WO-A-87 00848 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Ansprüche 1,2 * * Seite 10, Zeile 28 - Zeile 34 * * Seite 11, Zeile 16 - Seite 12, Zeile 5 * ---	1	
A	EP-A-0 445 619 (BASF AG.) * Ansprüche 1,3 * * Seite 5, Zeile 17 - Zeile 20 * * Seite 6, Zeile 20 - Zeile 21 * ---	1	
D,P, A	EP-A-0 573 793 (RÖHM GMBH) * Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08J C08F B01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	12. September 1994		Niaounakis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			